

Abstract Attached

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-156966

⑤ Int. Cl.³
C 04 B 35/66

識別記号

庁内整理番号
7158-4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月6日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

④ アルミナ質およびアルミナ・クロム質キヤスタブル耐火物

② 特 願 昭58-26363

② 出 願 昭58(1983)2月21日

⑦ 発 明 者 宮本明
東京都大田区西六郷4-6-24
の619

⑦ 発 明 者 西正明
福山市大門町大門1749

⑦ 発 明 者 小林基伸
福山市引野町456-4

⑦ 発 明 者 京田洋

岡山市浅川554-23

⑦ 発 明 者 市川健治

備前市伊部1931

⑦ 発 明 者 浜崎佳久

岡山市浜野4-8-21

⑦ 出 願 人 日本鋼管株式会社
東京都千代田区丸の内1丁目1
番2号

⑦ 出 願 人 品川白煉瓦株式会社
東京都千代田区大手町2丁目2
番1号

⑦ 代 理 人 弁理士 木村三朗 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

アルミナ質およびアルミナ・クロム質キヤスタブル耐火物

2. 特許請求の範囲

1. アルミナ質もしくはアルミナ・クロム質耐火材料を骨材とし、重合度6~40の縮合リン酸ナトリウムと炭酸カルシウムを主要バインダー相とする配合体に、アルミナセメントを1~8重量%添加してなるアルミナ質およびアルミナ・クロム質キヤスタブル耐火物。

2. 全配合において、重合度6~40の縮合リン酸ナトリウムが2~8重量%、炭酸カルシウムが2~15重量%である特許請求の範囲第1項記載のアルミナ質およびアルミナ・クロム質キヤスタブル耐火物。

3. アルミナセメントがSiO₂含有量1重量%以下のハイアルミナセメントである特許請求の範囲第1項又は第2項記載のアルミナ質およびアルミナ・クロム質キヤスタブル耐火物。

3. 発明の詳細な説明

この発明はリン酸ナトリウム系バインダーを使用したアルミナ質およびアルミナ・クロム質キヤスタブル耐火物の配合に関し、特に溶鋼取鍋、タンディッシュ等塩基度の高い転炉スラグと接触する部分および溶銑機、溶銑鍋等塩基度の低いスラグと接触する部分に用いられるキヤスタブル耐火物に関する。

アルミナ質およびアルミナ・クロム質キヤスタブル耐火物は一般にアルミナセメントをバインダーとしたものが大部分であるが、近年、超微粉で微量のアルミナセメントを用い分散と凝集の効果を利用した緻密質キヤスタブルが広く使用されている。

しかし骨材にアルミナ質もしくはアルミナ・クロム質原料を使用した緻密質キヤスタブルは、温度変動の少ない窯炉に使用するときには良好な結果が得られているが、溶銑鍋や溶鋼鍋のように加熱冷却の繰返しを受け温度変化の激しい容器に使用した場合は、熱的スポーリング及び構造的スポーリ

ングによる剝離が発生するため十分な耐用が得られていない。

そこで発明者らは、マグクロ系の不焼成煉瓦に適用されて高い熱間強度が得られているリン酸ナトリウム系のバインダーに注目し、このバインダーの反応特性からキャストابل配合体の特性まで詳細に検討した結果、配合にアルミナセメントを添加すると共に、縮合リン酸ナトリウムと炭酸ナトリウムの添加量を調節することによつて、高熱間強度を維持したまま高温下での変形能が大きく、耐スボール性が良好なアルミナ質及びアルミナ・クロム質キャストابل耐火物を開発したものである。

前述したマグクロ質不焼成煉瓦へのリン酸ナトリウム系バインダーの適用において従来次のことが明らかにされている。即ち

- ① バインダーとしてのリン酸ナトリウムは、高熱間強度を得るためには重合度21前後の縮合リン酸ナトリウムが優れている。
- ② バインダー相の生成にはCaOの存在が必要で

リン酸ナトリウムとCaOとの化合物である $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (ナトリウムレーナナイト、以下「 NC_2P 」と略称する)がバインダー相である。

- ③ SiO_2 値の高い骨材を用いると、高温域で強度が低下する。その原因はバインダー相(NC_2P)が SiO_2 と反応して1250℃以上で $7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$ (ナーゲルシュミットタイト、以下「 C_7PS_2 」と略称する)が生成し、遊離した Na_2O がシリケート液相に入つて低融性のガラスとなりバインダー相が破壊されるためであると推定される。

上記の知見は、強塩基性骨材を用いた不焼成煉瓦についてであるが、アルミナ質およびアルミナ・クロム質のような中性ないし弱塩基性骨材のキャストابل耐火物に適用する場合は、特に常温の硬化反応が異り、また高温下での結合機構も異なるものと考えられ、一方使用原料中の不純成分である SiO_2 に起因してバインダー相が同様に破壊され、高温における熱間強度が大巾に低下するものと考えられる。

この発明は、リン酸ナトリウム系バインダーを

使用しても、高温におけるバインダー相の破壊を防止して熱間強度が高く、かつ耐スボーリング性及び耐スラグ性に優れたアルミナ質およびアルミナ・クロム質のキャストابل耐火物を提供することを目的とするものである。

先ず配合におけるバインダー相の生成に必要なCaO源について述べると、CaO源として一般に使用されるものとして生石灰、焼成ドロマイト、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び CaCO_3 があるが、キャストابل耐火物においては水を添加して混練する際、生石灰と焼成ドロマイトは急激な発熱反応を起すので使用できない。また $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 については次の比較実験を行つた。

即ちアルミナ質原料の骨材に、リン酸ナトリウム系バインダーとして重合度21前後の縮合リン酸ナトリウム(米国FMC社製グラスH)を5%添加し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 の何れかを5%、水を外掛で9%添加してそれぞれ混練した結果、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加の場合は混練中に激しい発熱反応と共に凝結する現象が見られ、混練を続けても流動性

が出ないためキャストابلとして鋳込み成形が困難であつた。これは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が強塩基性でグラスHが弱酸性(1%溶液でpH 6.3)を示すため、両者の急激な反応が起つたものと思われる。

一方 CaCO_3 添加の場合は、混練中に若干の発熱が認められリン酸ナトリウム特有の粘りはあるものの、流動性は良好で正常な鋳込が可能であつた。

以上の検討によりバインダー相の生成に必要なCaO源としては CaCO_3 が適していることが明らかとなつた。

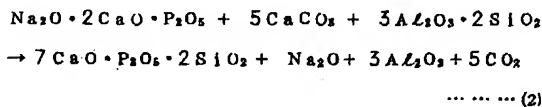
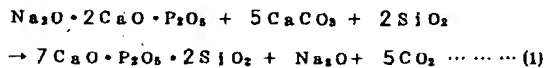
次にバインダー相と SiO_2 が反応してバインダー相が破壊される反応特性を検討するため、バインダー相(NC_2P)と各種 SiO_2 源を反応せしめて前述した C_7PS_2 の生成条件を確認したので以下に述べる。

原料骨材中に含まれる SiO_2 源については、アルミナ質原料であるムライト、ばん士頁岩、焼結アルミナ、電融アルミナ等には含 SiO_2 鉱物として①遊離の SiO_2 と②ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)が考えられる。またクロム質原料であるクロム鉱

石中の脈石には含 SiO_2 鉱物として蛇紋岩、緑泥石および滑石があるが、いづれも加熱中に分解して⑤フォルステライト($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)及び遊離の SiO_2 を生成する。

そこで代表的な SiO_2 源として上述の①に相当する非晶質シリカ(試薬)と珪砂(主に α -石英)、②に相当する合成ムライト、③に相当する合成フォルステライトおよび合成ダイカルシウムシリケートの5種を選び、縮合リン酸ナトリウム(グラスH)と CaCO_3 より合成したバインダー相 NC_2P との反応性を検討した。

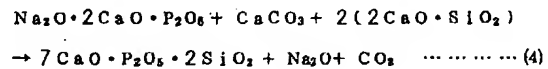
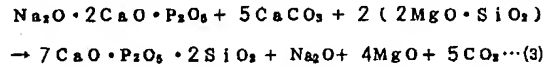
もし、何れの SiO_2 源もバインダー相と反応して C_7PS_2 が生成しバインダー相が破壊されると仮定すると、その反応式は次の通りと推定される。



C_7PS_2 を生成し、バインダー相である NC_2P を分解すること即ち(1)(2)(3)式の反応は進行することが分つた。即ち SiO_2 源によるバインダー相の破壊は前記条件下において進行する。

次にこのような反応の抑制剤即ちバインダー相破壊の抑制剤について検討を行つた結果、アルミナセメントの添加が有効であり、特に SiO_2 含有量の少いハイアルミナセメントの添加の効果が大きいことが分つた。

実験の一例を示すと、前述第2図、第3図、第4図の実験において珪砂、合成ムライト、合成フォルステライト中の SiO_2 量に対してそれぞれ3倍量のJISアルミナセメント1号(SiO_2 4.5%)を添加すると1400℃-5時間加熱において若干の C_7PS_2 を生成するが、同様にハイアルミナセメント(SiO_2 0.3%)を添加した場合は1400℃-5時間加熱しても全く C_7PS_2 を発生しなかつた。即ちアルミナセメントが前記(1)(2)(3)式の反応抑制剤つまりバインダー相の破壊抑制に非常に効果的であることが判明した。



ところが、上記(1)~(4)式の組成に配合したものを1400℃で5時間加熱しても C_7PS_2 の生成は見られなかつた。そこで SiO_2 源を、 C_7PS_2 の化学当量に対して1.5倍、2倍、3倍、4倍と増加して添加した配合を1200℃、1300℃、1400℃にそれぞれ5時間加熱し、 C_7PS_2 の生成状況を実験した結果は第1図乃至第5図に示す通りである。各図中●印は C_7PS_2 が生成し、○印は生成しなかつた条件を示す。

第5図でわかるように $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ はバインダー相 NC_2P を分解しないこと、即ち(4)式の反応は進まないことが分つた。第1~第4図より、 SiO_2 源が C_7PS_2 化学当量の2倍以上の組成領域では非晶質シリカの場合1400℃から、また珪砂とムライト及びフォルステライトの場合1300℃から

上記の反応抑制作用は、アルミナセメント中の主要鉱物相である $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を試薬により合成し上記アルミナセメントと同様に添加実験した結果、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が珪砂、ムライト、フォルステライト等の SiO_2 源と反応して $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ およびゲーレンナイト($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)として固定されて NC_2P の分解作用がなくなることに原因することが判明した。

以上のような新しい知見に基づくアルミナ質およびアルミナ・クロム質キャスタブルの適正配合について次に説明する。

(1) 縮合リン酸ナトリウムの添加量について。

基本配合：

粒度調整した高純度焼結アルミナ	87重量%
工業用 CaCO_3	8
電化ハイアルミナセメント	5

注：焼結アルミナは Al_2O_3 99.66%, SiO_2 0.04%
その粒度調整は メッシュ 重量割合%

4~ 8	16
8~ 14	13
14~ 28	8
28~ 48	7
48~100	8
100~200	6
200 以下	21

計 87

工業用 CaCO_3 の粒度は 200メッシュ以下電化ハイアルミナセメントは Al_2O_3 72.5%、 SiO_2 0.3%

上記の基本配合に、重合度 21 前後の縮合リン酸ナトリウム（商品名グラス H）の 200メッシュ以下粉砕物を全配合に対して 1~10 重量%の範囲で添加した 10 種類の配合物に、水を外掛 8.5~9.5% 添加混練し、 $25 \times 25 \times 150 \text{ mm}$ の型に振動成形して養生乾燥後、 1400°C における熱間曲げ強さを測定した結果、第 6 図に示す通りである。第 6 図より熱間曲げ強さが 50 kg/cm^2 以上得られる範囲はグラス H の添加量 2~8 重量%

であり、 90 kg/cm^2 以上得られる好ましい範囲は 3~7 重量%である。

グラス H の添加が 2% より少ないとバインダー相の生成が少ないため強度が急激に低下するものと考えられ、また 8% を超えるとバインダー相である NC_2P の生成領域を外れてしまうためと考えられる。

(2) 縮合リン酸ナトリウムの重合度について、

縮合リン酸ナトリウムは重合度の異なる多くの種類があるが、重合度が 6 より小さいと水溶液とした時のアルカリ性が強くなるために常温での反応特性が異なつて強度が低くなる。また重合度が 40 より大きくなると水への溶解度が小さくなり分散が悪くなるため強度が低くなる。

従つてキャストابل耐火物として高熱間強度の得られる範囲は重合度が 6~40 の縮合リン酸ナトリウムである。

(3) 炭酸カルシウムの添加量について

炭酸カルシウムの添加量において高熱間強度が得られる条件は、配合中の縮合リン酸ナトリウム、アルミナセメントの添加量および骨材中のシリカ

量の含有量等によつて異なることが判つた。そこで縮合リン酸ナトリウム（グラス H）を 2 重量%、8 重量%の 2 水準、電化アルミナセメントを 1 重量%、8 重量%の 2 水準とし、残部を前記粒度調整した高純度アルミナとし、200メッシュ以下に粉砕した工業用 CaCO_3 を 1~16 重量%添加した 64 種類の配合物を調製し、水を外掛 8.5~10.5% 添加混練し、 $25 \times 25 \times 150 \text{ mm}$ の型に振動成形して養生乾燥後、 1400°C における熱間曲げ強さを測定した結果、 1400°C における熱間曲げ強さ 50 kg/cm^2 以上が得られる CaCO_3 の添加量は 2~15 重量%の範囲であることが分つた。

CaCO_3 の添加量が 2% より少ないとバインダー相の生成量が減少し強度が低く、15% を超えるとバインダー相（ NC_2P ）の生成領域を外れて、 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 CaO 、等が生成するので強度が低下する。

(4) アルミナセメントの添加量について、

前述したようにバインダー相の破壊反応の抑制にはアルミナセメント特に SiO_2 含有量の多いハイアルミナセメントの添加が有効であるが、その適

正量について検討した結果、配合において 1~8 重量%、好ましくは 2~7 重量%添加するのが最も有効であることが判明した。

第 1 表 アルミナセメントを添加する基本配合

粒度 メッシュ	高純度 焼結アルミナ	マンソック クロム鉱石	リン酸ナトリウム (グラス H)	工業用 CaCO_3
3~ 4	8			
4~ 8	16			
8~ 14	7	6		
14~ 28		8		
28~ 48		7		
48~ 100		8		
100~ 200		4		
200>	21.5	2	4.5	8
合計	52.5	35.0	4.5	8.0

注：焼結アルミナは Al_2O_3 99.66% SiO_2 0.04%

マンソッククロム鉱石は Cr_2O_3 33.2% SiO_2 4.20%

電化ハイアルミナセメントは Al_2O_3 72.5% SiO_2 0.3%

即ち第1表のような基本配合に対して電化ハイアルミナセメントを、全配合において0.5～9.0重量%の範囲で添加した10種類の配合物に、水を外掛8～10.5%添加混練し、25×25×150mmに成形し乾燥後、1400℃における熱間曲げ強さを測定した結果を第7図に示す。

図から明らかなように、50 kg/cm^2 以上の熱間曲げ強さが得られる範囲はアルミナセメントの添加量が1～8重量%であり、80 kg/cm^2 以上得られる好ましい範囲は2～7重量%である。

アルミナセメントの添加量が1%より少いと SiO_2 によるバインダー相 (NC_2P) の破壊作用を抑制することができないため熱間強度が低下し、8%を超えるとアルミナセメント中の低融成分により液相の生成量が増加するためと考えられる。

第1表の骨材はアルミナ・クロム質であり、骨材中の SiO_2 値は1.7%と高いが、この骨材に替えて SiO_2 値0.8%の焼結アルミナのみを骨材として前記と同様の実験を行った結果、熱間曲げ強さのレベルは10～15 kg/cm^2 上昇するが第7図と

同様の結果であつた。また電化ハイアルミナセメントの替りにJIS1号アルミナセメント (Al_2O_3 53.7%, SiO_2 4.5%) を使用して同様の実験を行った結果、1400℃における熱間曲げ強さは第7図の約2/3の水準まで低下した。

そこでアルミナセメント中の SiO_2 含有量について検討した結果、前記したアルミナセメントの最適添加量範囲において、1400℃熱間曲げ強さが80 kg/cm^2 以上得られる条件は、 SiO_2 の含有量が1重量%以下であることが判明した。

なお前記した各種実験過程において、この発明のキャストブル耐火物は、1400℃の熱間曲げ強さ測定時に荷重を加えてから折れるまでに試料に約5mmの変形が見られた。一万高純度焼結アルミナを骨材としアルミナの超微粉とアルミナセメントをバインダーに使用した従来のアルミナ質キャストブルは2mm程度で折損する。即ちこの発明のキャストブル耐火物は高温下での変形能が大きく耐スポーリング性に優れていることが実証された。

次にこの発明の実施例を実験において使用した

結果について説明すると、第2表はこの発明のアルミナ質キャストブル耐火物(実施例1)とアルミナ・クロム質キャストブル耐火物(実施例2)および従来のアルミナの超微粉とアルミナセメントをバインダーとした高アルミナ質キャストブル(従来例)についてそれらの配合、組成、特性およびこれらを250T溶鋼取鍋のスラグラインに1/3周づつ130mm厚さで流し込み施工し、取鍋を35チャージ使用した後の耐火物の状況を示す。

第2表 実施例および使用結果

	原 料 名	粒 度	実施例		
			1	2	従来例
配 合 (重 量 %)	焼結アルミナ	8~1mm	33	30	35
		1~0.3mm	15	—	30
		0.3mm以下	32	20	32
	マシンロツク	中間粒	—	20	—
	クロム鉱	微 粉	—	15	—
	縮合リン酸ナトリウム(重合度21)		5	4	—
化 学 組 成 (%)	炭酸カルシウム		10	8	—
	アルミナセメント(SiO_2 0.3%)		5	3	3
	Al_2O_3		82.0	51.0	95.1
	Cr_2O_3		—	11.1	—
	SiO_2		4.5	2.9	1.5
使 用 結 果	CaO		7.2	6.5	0.8
	1400℃曲げ強さ (kg/cm^2)		105	95	80
	平均損傷速度 (mm/回)		1.09	1.28	2.57
	剝離回数 (回)		0	0	3

第2表から明らかな様に、実施例は従来品に比べて剥離が少く、損傷も遅いため、大巾な使用寿命の延長が可能であつた。これはこの発明品が高熱間強度であると共に高温下での変形能が大きいため、耐熱的および構造的スポーリング性に優れていることによる。

この発明は以上説明したように、縮合リン酸ナトリウムと炭酸カルシウムの反応によつてバインダー相を生成せしめ、一方アルミナセメントを添加してバインダー相の破壊を防止するようにしたアルミナ質およびアルミナ・クロム質キャストブル耐火物で、熱間強度が高く耐スラグ性に優れかつ耐スポーリング性が優れているので、各種溶融金属容器のスラグラインを始めとする内張材として、従来の高アルミナ質キャストブル耐火物の約2倍の使用寿命を有するので、その工業的効果は大きい。

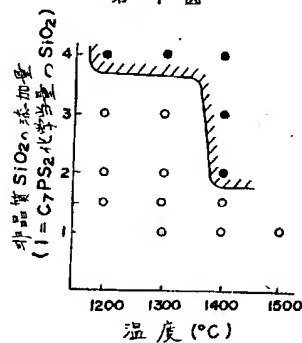
4. 図面の簡単な説明

第1図乃至第5図は、アルミナ質およびクロム質原料中の SiO_2 源によりバインダー相が特定温

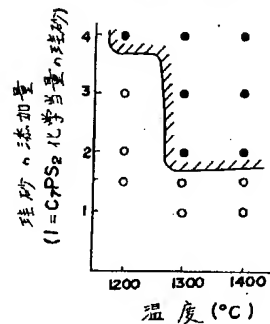
度で破壊される状況を示す実験結果のグラフ、第6図、第7図はそれぞれ縮合リン酸ナトリウムおよびアルミナセメントの添加量が耐火物の熱間強度に及ぼす影響を示す実験結果のグラフである。

代理人 弁理士 木村三朗

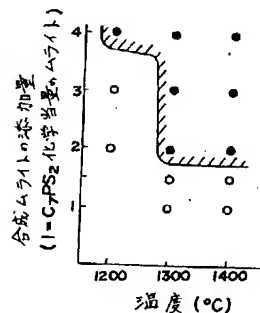
第1図



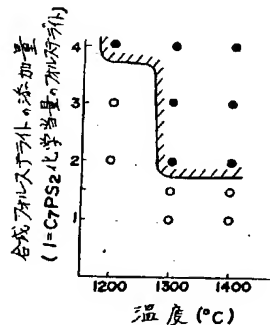
第2図



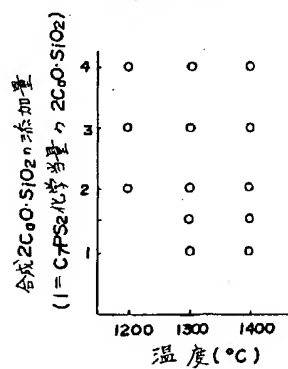
第3図



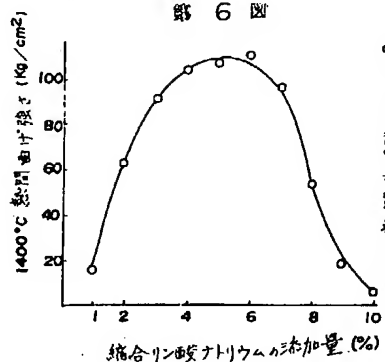
第4図



第 5 図



第 6 図



第 7 図

